

## Determination Chloride Anion by Potentiometric Method Based on Carbon Paste Electrode Modified with Silver Chloride

Dr. Hajar Naser Nasser\*

Dr. Faten Alaa Alden\*\*

Zaher Alhamad\*\*\*

(Received 8 / 1 / 2023. Accepted 16 / 2 / 2023)

### □ ABSTRACT □

In this study, a selective electrode was prepared for determination of anion chloride in standard solutions based on a modified carbon paste by mixing 10% silver chloride, 45% graphite and 45% paraffin oil as a plasticizer. The prepared chloride electrode operates at  $\text{PH} = 7$  at laboratory temperature, the modified electrode exhibited a linear response and significant Nernstian response with a slope of  $-55.0 \text{ mV/decade}$  in the concentration range from  $(8 \times 10^{-4} - 2 \times 10^{-1})\text{M}$  chloride ions significant correlation factor of  $R^2 = 0.999$  and response time in the range from (40-35)sec, stability time 20sec, Recovery R% (102.50-99.28) And a relative standard deviation RSD% (8.345-4.179), the analytical detection limit reached  $\text{LOD} = 1.81 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$  and the limit of quantitative detection,  $\text{LOQ} = 6 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$ , within a confidence interval IS  $(9.475 \times 10^{-4} - 6.977 \times 10^{-4}) \text{ mol/l}$ , The proposed method was applied to standard samples and then compared with a reference method, and the accuracy and validity of the used method was confirmed, through the (t) and (f-test) tests, where the value of "t" was less than the tabular value of  $t_{\text{tab}}$  and the value of the F-test was calculated and compared with  $F_{\text{tab}}$  at 95% confidence level, it was found that there is no clear difference between the two methods, and that the proposed method is characterized by ease, accuracy and low cost.

**Keywords:** chloride electrode, potential cell, working electrode, silver/silver chloride reference electrode, modified carbon paste.

---

\* Professor, Faculty of Sciences, Tishreen University, Lattakia, Syria

\*\*Assistant Professor, Faculty of Sciences, Tishreen University, Lattakia, Syria

\*\*\* Postgraduate Student (Ph.D.)– Faculty of Sciences – Tishreen University, Lattakia, Syria.

## تحديد تركيز الكلوريد بالطريقة الكمونية بالاعتماد على مسرى عجينة الكربون المعدلة بكلوريد الفضة

د. هاجر ناصر ناصر\*

د. فاتن علاء الدين\*\*

ظاهر الحمد\*\*\*

(تاريخ الإيداع 8 / 1 / 2023. قُبِلَ للنشر في 16 / 2 / 2023)

### □ ملخص □

تناول هذا البحث تحضير مسرى انتقائي من عجينة الكربون المعدلة لتحديد تركيز أيون الكلوريد في المحاليل المائية، وذلك بمزج كلوريد الفضة بنسبة 10%، الغرافيت 45% وبودرة زيت البرافين 45%، يعمل مسرى الكلوريد المحضر عند درجة حموضة  $pH = 7$  وفي درجة حرارة المخبر، باستجابة خطية أي استجابة نرنستية بميل  $-55.019 \text{ mv/decade}$  ضمن مجال يقع بين  $(2 \times 10^{-1} - 8 \times 10^{-4}) \text{ mol/l}$ ، ومعامل ارتباط قوي  $R^2 = 0.999$ ، وزمن استجابة يتراوح بين  $(35 - 40) \text{ sec}$ ، وزمن ثبات  $20 \text{ sec}$  واسترجاعية  $(99.28 - 102.50)\%$ ، وانحراف معياري نسبي مؤوي  $(4.179 - 8.345)\%$ ، كما بلغ حد الكشف التحليلي  $LOD = 1.81 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$  وحد الكشف الكمي،  $LOQ = 6 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$ ، وتميزت بمجال ثقة تراوحت قيمته ما بين  $(6.977 \times 10^{-4} - 9.475 \times 10^{-4}) \text{ mol/l}$ ، طبقت الطريقة المقترحة على عينات قياسية ثم قورنت بطريقة مرجعية وتم التأكد من دقة وصحة الطريقة المتبعة، من خلال اختبارات كلاً من ("t")، (f-test) حيث كانت قيمة "t" أقل من القيمة الجدولية t-tab وحسب قيمة F-test وقورنت مع  $F_{tab}$  عند مستوى ثقة 95% فتبين أنه لا يوجد فرق واضح بين الطريقتين، وأن الطريقة المقترحة تمتاز بالسهولة والدقة، الصحة، الكلفة المنخفضة.

**الكلمات المفتاحية:** مسرى الكلوريد، خلية كمونية، مسرى عامل، عجينة الكربون المعدلة

\* أستاذ، قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة تشرين، اللاذقية، سورية.

\*\* أستاذ مساعد، جامعة تشرين، اللاذقية، سورية.

\*\*\* طالب دراسات عليا (دكتوراه)، كلية العلوم، جامعة تشرين، اللاذقية، سورية.

**مقدمة:**

يوجد الكلوريد ( $Cl^-$ ) في الأوساط البيئية ، والغذائية ، والصناعة ، إذ يعد تركيز ( $Cl^-$ ) في جميع هذه المجالات مؤشر قوي لتحديد الملوحة، نظراً لتوفره بكثرة بشكل طبيعي في المياه ، إذ أن الملوحة هي عامل رئيس في الأوساط البيئية والصناعية لأنها تؤثر على نمو النباتات وتسبب في تآكل السبائك المعدنية [2،1]. ولعل الكلوريد أحد المساهمين الرئيسيين في تدهور الخرسانة المسلحة [4،3]. ويؤدي وجوده إلى حدوث تآكل تنقري في حديد التسليح مسبباً في النهاية فشل البناء [5]. لذا فإن تركيز الكلوريد داخل الخرسانة هو عامل حاسم للتنبؤ بعمر المنشآت [7،6]. بالإضافة إلى ذلك فإن مراقبة الكلوريد في السوائل البيولوجية مثل المصل والبول والعرق يساهم في تشخيص العديد من الأمراض بما في ذلك التليف الكيسي المميت [8]. وعندما يتعلق الأمر بالطعام ، وخاصة الأطعمة المعلبة ، فإن محتواها من الملح يجب أن يكون محدداً لأن تجاوز الحد الموصى به يكون ضاراً بصحة الإنسان [9-11]. لذلك أخذ بعين الاعتبار أهميته في هذه المجالات ، فمن الضروري وجود طريقة موثوقة ودقيقة وسريعة وفعالة ومنخفضة التكلفة لتحديد ( $Cl^-$ ). ووفقاً لذلك هنالك العديد من الدراسات لتحديد الكلوريد، بما في ذلك المطيافية اللونية [12] ، والمعيرة الحجمية [13] ، وكروماتوجرافيا التبادل الأيوني [14]، والتحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء لتحويل فورييه (FTIR) [15]، والتحليل الطيفي بالفلورة [16] ، والتألق الكهربائي [ECL] [11] وغيرها. معظم هذه التقنيات لديها بعض أوجه القصور ، مثل التحليل الذي يستغرق وقتاً طويلاً ، والتجهيزات المعقدة ، وأجهزة باهظة الثمن تحتاج إلى بنية تحتية احتياطية كبيرة ، مما يجعل القياسات المتكررة والسريعة أمراً صعباً، يمكن التغلب على هذه العوائق الأساسية من خلال تقنية المستشعرات الكهروكيميائية [17]. حيث تظهر المساري الانتقائية الكهروكيميائية أدوات قوية للبحث التحليلي في مختلف المجالات. تم استخدام هذه التقنيات على نطاق واسع في الكيمياء التحليلية لمجموعة واسعة من التطبيقات [18، 19]، مراقبة تلوث المياه [20]، وفي البحوث المائية الحقلية [21]. يمكن تطوير المساري الانتقائية الكهروكيميائية على أساس تقنيات التحليل الكهربائي من خلال قياس التوازن الكهروكيميائي وتفاعلات نقل الشحنة على سطح المساري الانتقائية [22]. فجهد نصف الخلية ISES هو دالة للنشاط الأيوني الكهربائي لأيون المنحل ، حيث يشق الجهد من معادلة نيرنست [25]. بشكل نموذجي يتم قياس جهد الدارة المفتوحة للمسرى الانتقائي (ISE) الذي يتعلق بالمسرى المرجعي ، وهو ما يسمى بقياس الجهد [26]. تُستخدم هذه الطريقة بشكل دوري في بعض التطبيقات السريرية [27،28] والبيئية [29،30]، لذلك أجهزة التحليل الكهروكيميائية الأكثر انتشاراً في الكيمياء التحليلية وتعود إلى أوائل القرن العشرين [23 ، 24]. فانثقائها تجاه أيونات معينة يجعلها مناسبة للعديد من التطبيقات التحليلية.

للكشف عن الكلوريد تستخدم المساري الكهروكيميائية الانتقائية لأيونات (ISEs) حيث يتكون الجزء الحساس من المسرى العامل من غشاء انتقائي أيوني (انتقائي لـكلوريد)، تقيس المساري (ISE) فرق الجهد بين جانبي الغشاء الانتقائي لأيونات [31-33] هذا الاختلاف في الجهد ناتج عن التدرج في تراكيز الأيونات ، نتيجة إما للتبادل الأيوني أو حدوث عملية النقل الأيوني من داخل محلول العينة إلى سطح المسرى. يمكن تحضير الأغشية الانتقائية لأيونات بواسطة غشاء مسامي ، أو غشاء زجاجي ، أو غشاء بلوري ، يحتوي على حامل أيون انتقائي [34-36]. أو عجينة الكربون المعدلة، وترجع أهمية عجينة الكربون ليس فقط بسبب الخصائص الجوهرية للجرافيت، ولكن أيضاً بسبب الميزات المثيرة للهيكل المسامي بما في ذلك ارتفاع الموصلية ومساحة كبيرة للسطح المحدد. إلى جانب ذلك ، كانت عملية تحضير عجينة الكربون بسيطة وصديقة للبيئة وفعالة من حيث التكلفة [37].

## أهمية البحث و أهدافه:

يهدف البحث إلى تحضير مسرى انتقائي بالاعتماد على عجينة الكربون المعدلة كمسرى عامل بالطريقة الكمونية لتحديد الكلوريد لكونها طريقة دقيقة وسريعة وبسيطة وفعالة ومنخفضة التكلفة لتحديد الكلوريد ( $Cl^-$ ) وصديقة للبيئة. بغية رفد الطرائق التحليلية عموماً والكهروكيميائية خصوصاً بطريقة جديدة لتحديد أنيون الكلوريد لتأثيره على المنشآت الحيوية وخاصة البحرية والصحة البشرية .

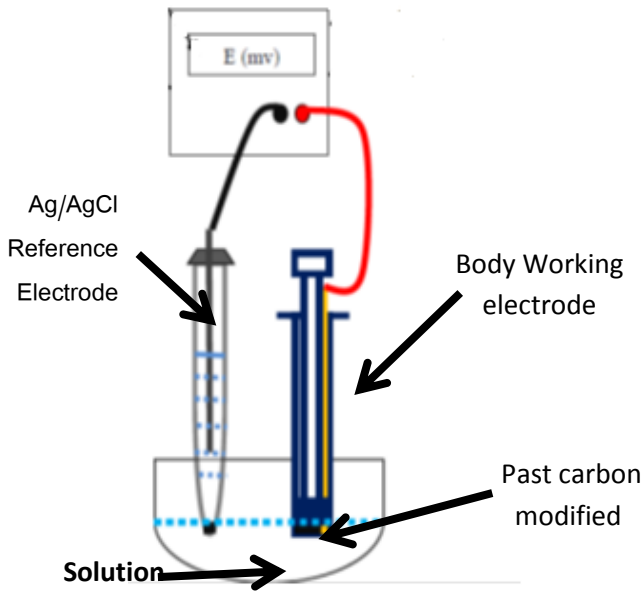
## طرائق البحث ومواده:

تمتاز جميع المواد المستخدمة بنقاوة عالية وهي: كلورد البوتاسيوم ( $KCl$ ) ، غرافيت، زيت البارفين (P. Oil) صيغته الكيميائية  $C_{21}H_{27}NO_3$ ، كلوريد الفضة ( $AgCl$ )، نترات الفضة ( $AgNO_3$ )، حمض الازوت ( $HNO_3$ )، هيدروكسيد البوتاسيوم ( $KOH$ )، نترات البوتاسيوم ( $KNO_3$ ) ، كاشف كرومات البوتاسيوم، وماء ثنائي التقطير بالإضافة الى ذلك جهاز أفومتر، جهاز قياس PH شركة Sartorius رقم 11 – PB و ميزان حساس شركة Sartorius رقم TE64، أسلاك نحاس، أدوات زجاجية.

### 1- تحضير المسرى العامل:

#### تحضير عجينة الكربون المعدلة من مكوناتها الرئيسية:

حضرت عجينة الكربون من كلوريد الفضة كمادة فعالة، الغرافيت مادة خاملة كيميائية وموصلة للتيار، بالإضافة الى زيت البارفين كملدن يكسب عجينة الكربون شكلها وقوامها ويساهم في نقل التيار، تمزج هذه المكونات بنسب محددة ثم تطبق في نهاية جسم المسرى وعادة ما يكون جسم المسرى من أنبوب من البلاستيك أو التفلون، استخدم في هذا العمل سيرانغ من البلاستيك قطره 10 mm كجسم للمسرى ويستخدم للتوصيل ونقل التيار سلك من النحاس ويربط المسرى بخلية قياس كمونية تتألف من المسرى العامل (المحضر) ومسرى مرجعي فضة /كلوريد الفضة  $Ag/AgCl$  له كمون ثابت 0.222v عند الدرجة  $25^{\circ}C$  ويتم وصلهما بمقياس كموني أفومتر كما في الشكل (1) [38]. يوضح الشكل (2) صورة فوتوغرافية عن خلية الكمونية المستخدمة في هذا البحث



الشكل(1): مخطط توضيحي للخلية الكمونية

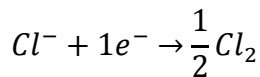
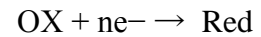


الشكل(2): مخطط توضيحي للخلية الكمونية المستخدمة

### النتائج والمناقشة:

#### 1- تأثير المادة الفعالة في عجينة الكربون المعدلة:

تأتي أهمية المادة الفعالة من الدور الذي تلعبه كمادة حاملة للأيون Ionophore والتي تحدد انتقائية المسرى تجاه أيون معين. حيث تكون المادة الفعالة عادةً إما بوليمير أو معقدات أو أكاسيد معدنية أو أملاح ضعيفة الذوبان أو معادن ثمينة [38] ويحدد تركيز الكلوريد وفق معادلة نرنست:



$$E_{half-cell} = E_{half-cell}^0 - \frac{RT}{nF} \log \frac{[ox]}{[red]}$$

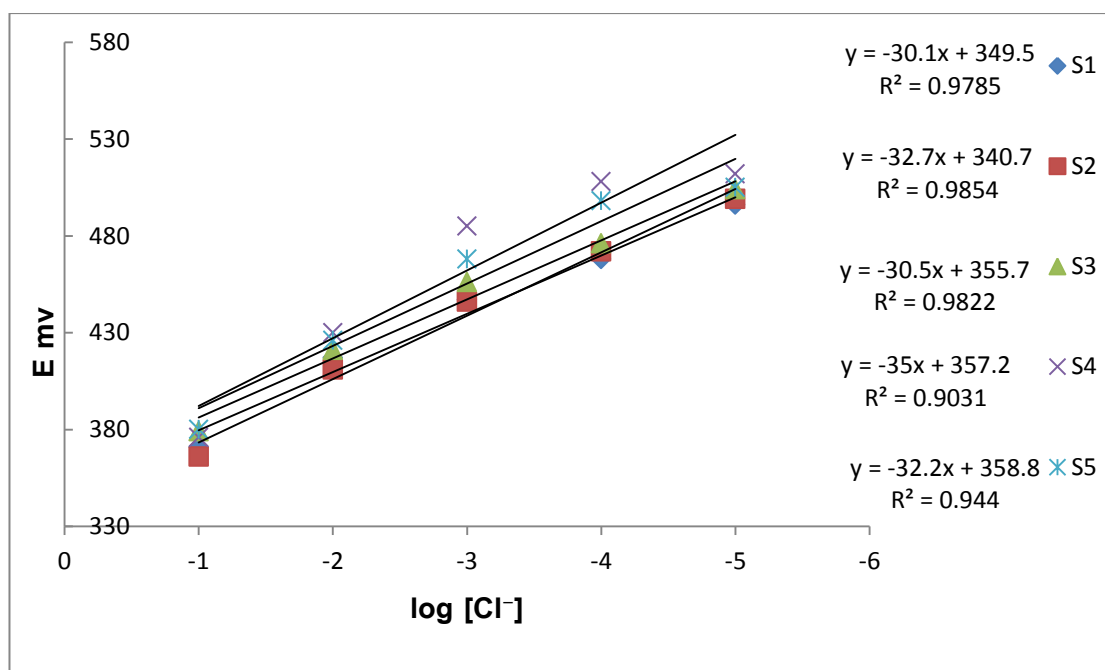
$$E_{half-cell} = E_{half-cell}^0 - 0.059 \log \left[ \frac{Cl^-}{1} \right] \quad [39]$$

نجد من هذه المعادلة أن شرط من شروط الكمونية هو تحقق الميل النرنستي  $slope = \frac{0.059}{n}$  بالنسبة للأيونات الأحادية الميل هو  $(57 \pm 3)$ ، حضرت مجموعة من المساري كما في الجدول (1): تحتوي على نسب متفاوتة من المادة الفعالة والغرافيت والملدن وذلك بالنسبة لعجينة كربون وزنها 1gr ثم درس جهد الخلية ( $E_{cell}$ ) وذلك بالمقارنة مع مسرى فضة /كلوريد الفضة كما في الشكل(3).

الجدول(1): نسب المواد المكونة لمسرى عجينة الكربون المعدلة بـ AgCl لتحديد  $Cl^-$ .

Composition of Paste carbon%			E(mv)				
الغرافيت	زيت البارفين	كلوريد الفضة	$(Cl^-)$ $10^{-5}$	$(Cl^-)$ $10^{-4}$	$(Cl^-)$ $10^{-3}$	$(Cl^-)$ $10^{-2}$	$(Cl^-)$ $10^{-1}$
48.75	48.75	2.5	496	468	447	417	371
47.50	47.50	5.00	504	472	446	411	366
46.25	46.25	7.50	503	476	456	421	379
45.00	45.00	10.00	517	503	475	427	380
43.75	43.75	12.5	513	498	468	426	380

نلاحظ من الجدول(1) أن كمون الخلية يبدأ بالتناقص ضمن مجال التركيز ( $10^{-5} - 10^{-1} M$ ) حيث ان استجابة العجينة لأيون الكلوريد جيدة ضمن مجال تركيز ( $10^{-3} - 10^{-1} M$ ) ثم تصبح الاستجابة ضعيفة في التراكيز المنخفضة بعد السبب لانخفاض معامل الانتشار مع انخفاض التراكيز.



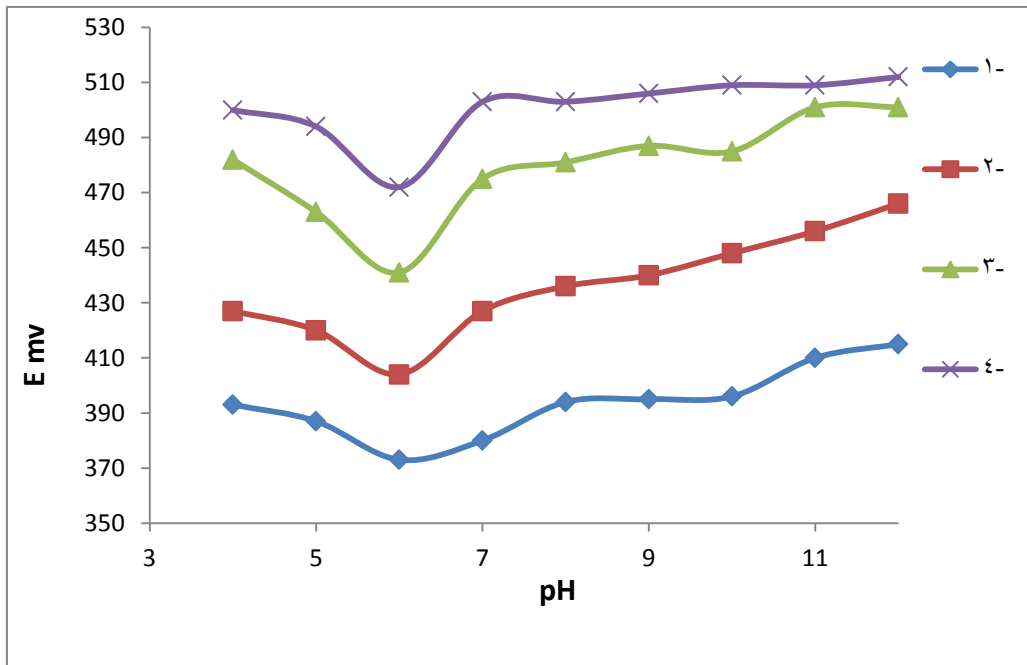
الشكل (3): تأثير نسبة المادة الفعالة لعجينة الكربون المعدلة بـ AgCl لتحديد  $Cl^-$ .

بينت المنحنيات والنتائج كما في الجدول (1) و قيم الميل ومعاملات الارتباط من الشكل (3) أن أفضل نسبة للمادة الفعالة هي 10% حيث تظهر استجابة نرنستية أفضل من باقي النسب بقيمة ميل -35 ومعامل ارتباط 0.9031 والاقرب الى الخطية.

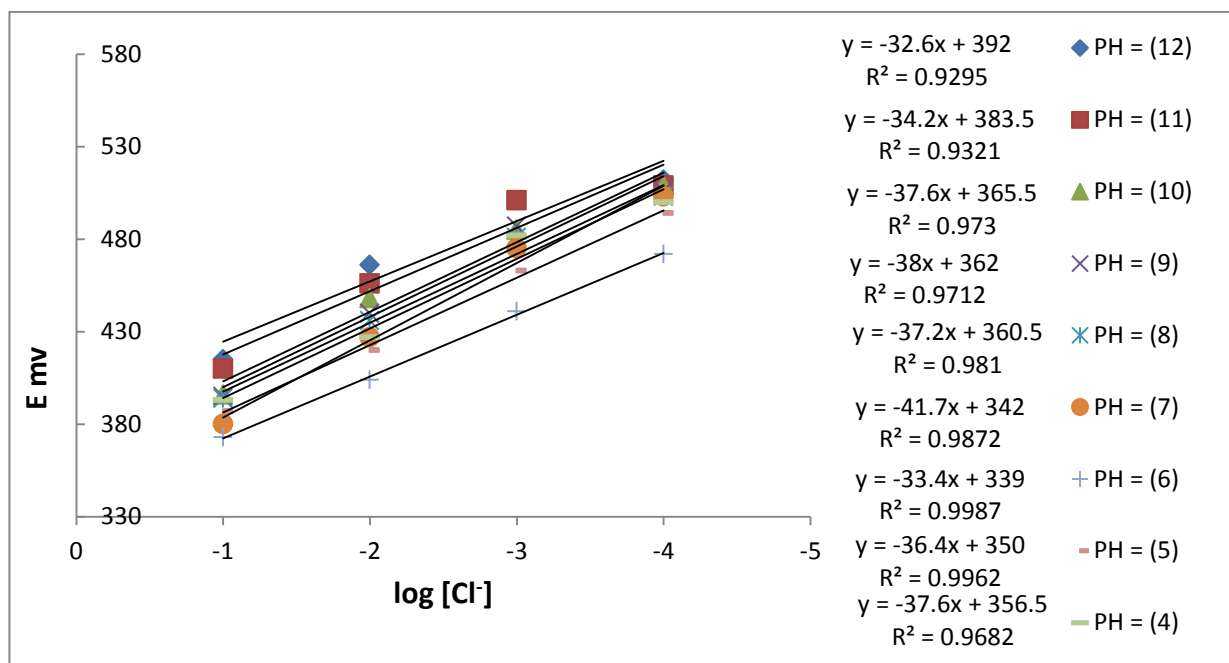
2- تأثير قيمة pH الوسط: على الرغم من أن العديد من المساري الانتقائية للأيونات يمكن استخدامها في القياسات المباشرة ضمن مجال واسع من الـ pH إلا إن أيونات  $H^+$  و  $OH^-$  تعيق عمل وانتقائية أغلب المساري الانتقائية، لذلك من الضروري جداً دراسة المجال الذي يمكن العمل به دون تشكيل أي اعاقا لضمان نتائج دقيقة وصحيحة وتكرارية جيدة [40]،

الجدول (2): تأثير PH الوسط على مسرى عجينة الكربون المعدلة بـ AgCl لتحديد  $Cl^-$ .

PH (4)	PH (5)	PH (6)	PH (7)	PH (8)	PH (9)	PH (10)	PH (11)	PH (12)	Log[ $Cl^-$ ]
E mv	E mv	E mv	E mv	E mv	E mv	E mv	E mv	E mv	
393	387	373	380	394	395	396	410	415	-1
427	420	404	427	436	440	448	456	466	-2
482	463	441	475	481	487	485	501	501	-3
500	494	472	503	503	506	509	509	512	-4
-37.6	-36.4	33.4-	-41.7	-37.2	-38	-37.6	-34.2	-32.6	Slope



الشكل (4): تأثير PH الوسط على مسرى عجينة الكربون المعدلة بـ AgCl لتحديد  $Cl^-$ .



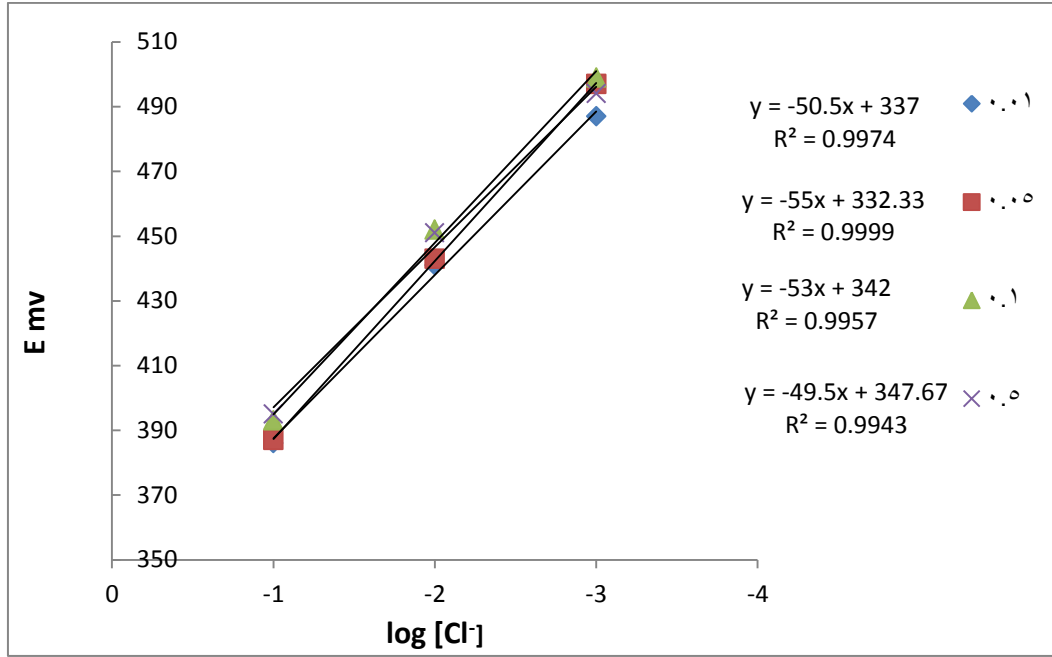
الشكل (5): تأثير PH الوسط على مسرى عينة الكربون المعدلة بـ AgCl لتحديد Cl<sup>-</sup>.

تبين من خلال دراسة pH الوسط من الجدول (2) أن أفضل قيمة لدرجة الحموضة هي  $pH \cong 7$  أي يكون الوسط معتدلاً وقد يعود سبب ذلك الى تنافس كلا من أيون الهيدروجين  $H^+$  و أيون الهيدروكسيد لأيون الكلوريد على سطح المسرى العامل بالإضافة الى أن سرعة انتشار أيون الهيدروجين والهيدروكسيد أكبر من سرعة انتشار أيون الكلوريد يظهر ذلك من خلال المنحنيات البيانية كما هو مبين في الشكل (4) و الشكل (5).  
تأثير الكهرليت: يلعب الكهرليت المساعد دوراً هاماً وحيوياً في عملية التحليل، إذ يعد من أهم الشروط المدروسة لأنه يقوم بمهام عدة أهمها إلغاء كمون الاتصال والتخلص من الهبوط الأومي للكمون مما يؤدي الى زيادة حساسية التحليل وتدني مستوى التشويش [40]، تم اختيار ملح نترات البوتاسيوم ( $KNO_3$ ) ككهرليت مساعد بتركيز مختلفة حيث كانت جميع القياسات في درجة حرارة المخبر. ثم درس تأثير تركيز الكهرليت على الكلوريد في العينة وعلى المنحنيات الكمونية لإعطاء الميل النرنستي المناسب.

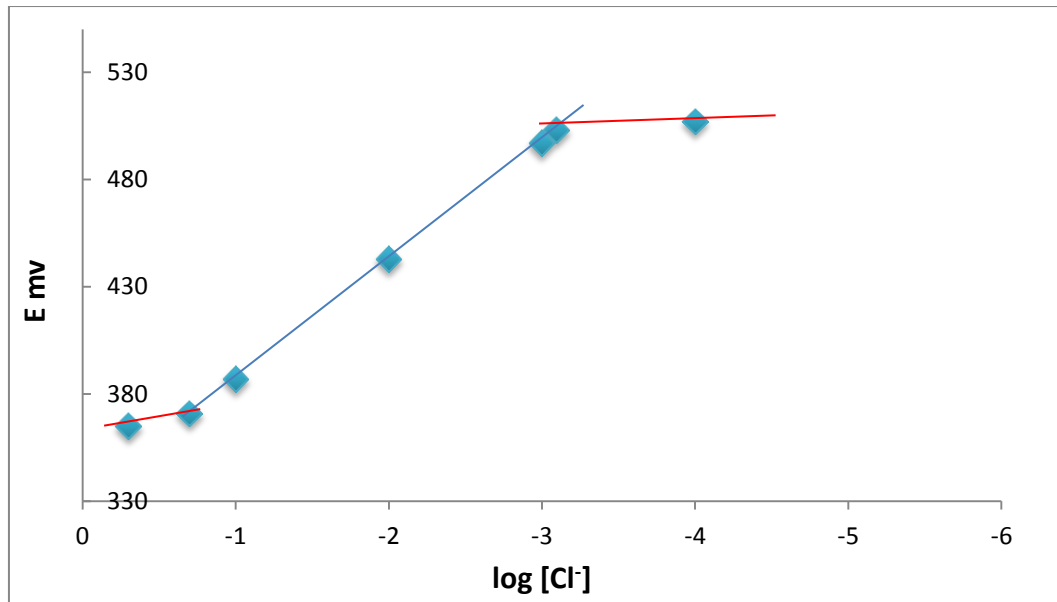
الجدول(3): تأثير كهرليت نترات البوتاسيوم على مسرى عينة الكربون المعدلة بـ AgCl لتحديد Cl<sup>-</sup>.

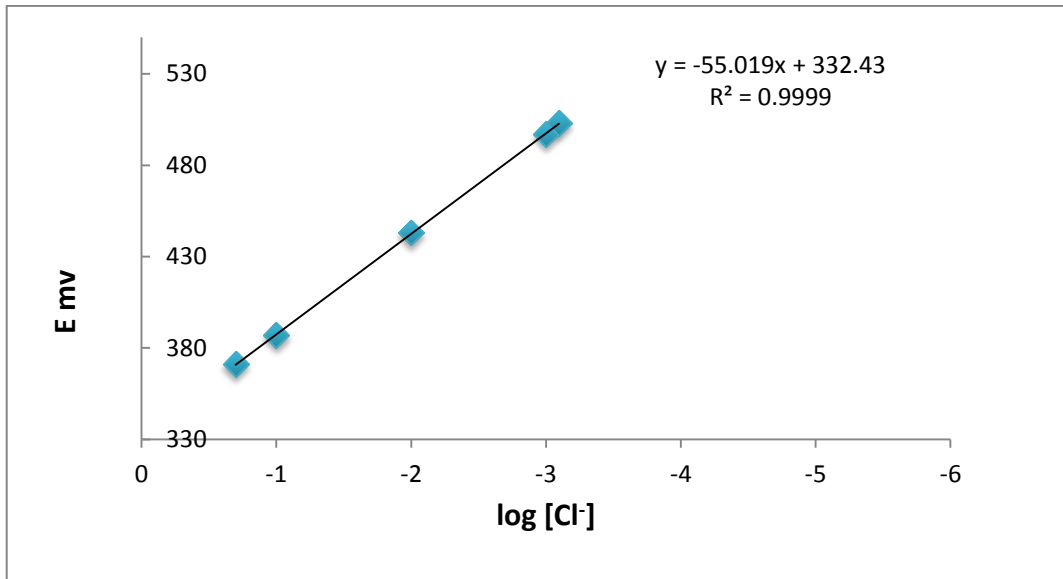
تركيز KNO3 mol.l <sup>-1</sup>	0.5	0.1	0.05	0.01		
E mv	395	393	387	386	-1	Log[Cl <sup>-</sup> ]
	451	452	443	441	-2	
	494	499	497	487	-3	
Slope	-49.5	-53	-55	-50.5		



الشكل(6): تأثير كهربيته نترات البوتاسيوم على مسرى عجينة الكربون المعدلة بـ  $\text{AgCl}$  لتحديد  $\text{Cl}^-$ .

تبين من الجدول (3) و الشكل (6) أن التركيز الأمثل لكهربيته نترات البوتاسيوم هو  $0.05\text{M}$ . مجال الخطية: يتم تقييم استجابة الالكترود بواسطة معادلة نرنست، حيث يعتمد الجهد على لوغاريتم تركيز الأيون النشط في المحلول ويتناسب معه خطياً (41).

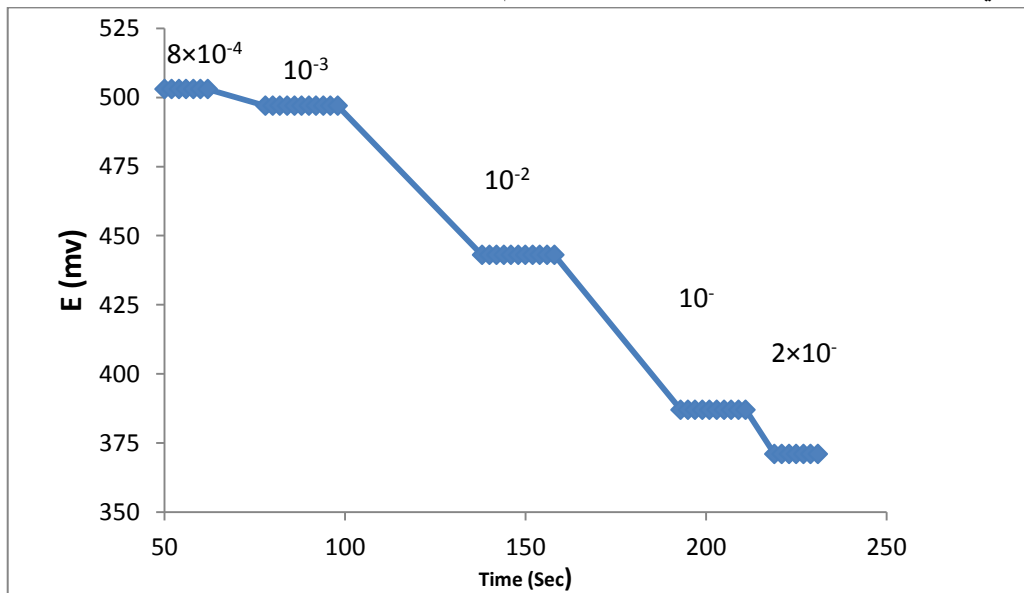
الشكل (7): مجال الخطية لمسرى عجينة الكربون المعدلة بـ  $\text{AgCl}$  لتحديد  $\text{Cl}^-$ .



الشكل(8): مجال الخطية لمسرى عينة الكربون المعدلة بـ AgCl لتحديد Cl<sup>-</sup>.

تبين من خلال المنحني (7): أن الالكترود حقق استجابة كمونية خطية و استجابة نرنستية بميل  $-55 \text{ mv/decade}$  ضمن مجال تراكيز  $M$  ( $2 \times 10^{-1}$  و  $8 \times 10^{-4}$ ) لأيون الكلوريد بالإضافة لكونه يحقق تناسب بين التركيز وكمون الخلية في حين يبتعد عن الخطية في مجالين من التراكيز أكبر من  $2 \times 10^{-1} M$  وأقل من  $8 \times 10^{-4} M$ .

3- تأثير زمن والاستجابة والثبات: يعد زمني الاستجابة والثبات إحدى الشروط التقنية التي يجب دراستها لأهميتهما في التحليل حيث يحددان سرعة التحليل وثبات القيم [40].



الشكل (9): تأثير زمن الاستجابة والثبات على مسرى عينة الكربون المعدلة بـ كلوريد الفضة

يوضح الشكل (9) ، أن زمن الاستجابة يتراوح ضمن (35 sec – 40 sec) إذ يزداد تركيز الأيونات في محلول القياس ضمن مجال  $M$  ( $10^{-3}$  و  $10^{-1}$ ) ويقل زمن الاستجابة بسبب سهولة وصول الأيونات إلى سطح الالكترود،

وعندما ينخفض تركيز الأيونات ، ويقل عدد الأيونات في المحلول المقاس لذلك يستغرق الأمر وقتاً أطول للوصول إلى حالة توازن في جهد الالكترود، كما نلاحظ من الشكل أن زمن الثبات كبير يتجاوز ( 22 sec ).

#### الانتقائية:

تعد الانتقائية من العوامل المهمة، والضرورية لإعطاء معلومات كافية حول تأثير التداخلات الناتجة عند التحليل بواسطة المسرى الانتقائي للأيونات، فمن المعروف أن المساري هي انتقائية ليست نوعية وذلك لأنها تتأثر بالأيونات المعيقة داخل المحلول والانتقائية لأيون معين تعني قدرة المسرى على تمييز ذلك الأيون من بين العديد من الأيونات الأخرى المرافقة له في المحمول ويتم تحديد الانتقائية بحساب معامل الانتقائية إذ يجب أن تكون قيمته أقل من واحد حتى تكون انتقائيته جيدة(41). هنالك عدد طرق لتحديد الانتقائية وحساب معاملاتها، في هذا العمل تم استخدام طريق

#### الكمون الموافقة (The Matched Potential Method)

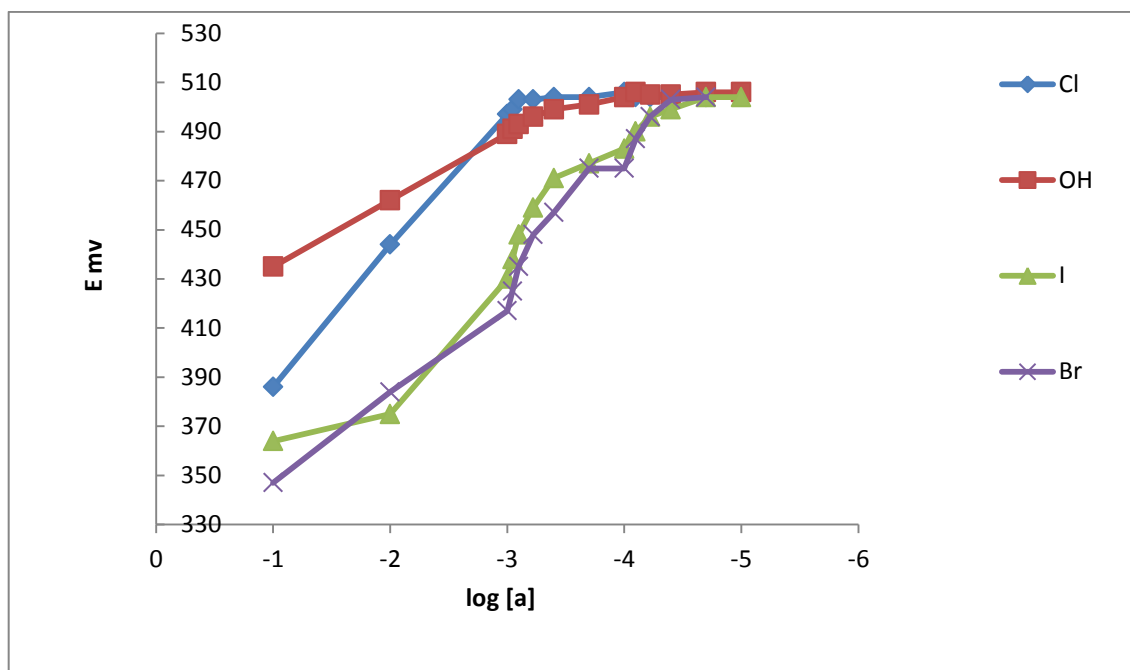
**طريقة الكمون الموافق (MPM):** تم تقديم ما يسمى بطريقة الجهد المتطابق في منتصف الثمانينيات من قبل العالمان Gadzekpo و Christian لتقديم إشكالية انتقائية من شأنها أن تعطي نتائج أكثر جدوى من الناحية التجريبية [43 ، 42]. حيث يقاس في تجربتين منفصلتين الجهد، وتضاف الأيونات المتداخلة على التوالي إلى محلول مرجعي مماثل حتى تتطابق إمكانات الغشاء مع تلك التي تم الحصول عليها من قبل مع الأيون الأساسي الشكل(10). تم بعد ذلك تحديد معامل انتقائية طريقة الكمون المتطابق من خلال نسبة الأيونات الأولية والزيادة في نشاط الأيون المعيق في التجربتين كما هو موضح في الجدولين (4 ، 5) وفق المعادلة الآتية .

$$k_{IJ}^{MPM} = \frac{\Delta a_I}{\Delta a_J} \quad [44]$$

الجدول(4): دراسة انتقائية مسرى عجينة الكربون المعدلة بكلوريد الفضة بطريقة (MPM).

تركيز Cl <sup>-1</sup>	E (mv)	تركيز OH <sup>-1</sup>	E (mv)	تركيز I <sup>-1</sup>	E (mv)	تركيز Br <sup>-1</sup>	E (mv)
10 <sup>-1</sup>	387	10 <sup>-1</sup>	435	10 <sup>-1</sup>	364	10 <sup>-1</sup>	347
10 <sup>-2</sup>	444	10 <sup>-2</sup>	462	10 <sup>-2</sup>	375	10 <sup>-2</sup>	384
10 <sup>-3</sup>	497	10 <sup>-3</sup>	489	10 <sup>-3</sup>	430	10 <sup>-3</sup>	417
9.0×10 <sup>-4</sup>	499	8.0×10 <sup>-4</sup>	493	1.0×10 <sup>-4</sup>	483	1.0×10 <sup>-4</sup>	475
8.0×10 <sup>-4</sup>	503	4.0×10 <sup>-4</sup>	496	8.0×10 <sup>-5</sup>	490	8.0×10 <sup>-5</sup>	487
6.0×10 <sup>-4</sup>	503	2.0×10 <sup>-4</sup>	499	6.0×10 <sup>-5</sup>	496	6.0×10 <sup>-5</sup>	499
4.0×10 <sup>-4</sup>	504	1.0×10 <sup>-4</sup>	504	4.0×10 <sup>-5</sup>	499	4.0×10 <sup>-5</sup>	503
2.0×10 <sup>-4</sup>	503	8.0× 10 <sup>-5</sup>	505	2.0×10 <sup>-5</sup>	504	2.0×10 <sup>-5</sup>	503
1.0×10 <sup>-4</sup>	506	6.0× 10 <sup>-5</sup>	505	1.0×10 <sup>-5</sup>	504	1.0×10 <sup>-5</sup>	503

رسمت قيم الجدول السابق في منحنى بياني كما في الشكل (10).



الشكل (10): تحديد الانتقائية بواسطة طريقة الكمون المتطابق لمسرى عينة الكربون المعدلة بكلوريد الفضة.

من خلال الجدول (5) والشكل (10) حسبت معاملات الانتقائية بالاعتماد على طريقة الكمون الموافق كما في الجدول (5).

الجدول (5): المعاملات الانتقائية للأيونات المعيقة.

الايونات المعيقة (J).	OH	I	Br
$k_{IJ}^{MPM}$	8	40	20
تركيز الايون المعيق	$1 \times 10^{-4}M$	$2 \times 10^{-5}M$	$4 \times 10^{-5}M$

نلاحظ من الجدول (5) وجود تداخل كبير لأيون اليود عند التركيز أكبر من  $2 \times 10^{-5}M$  ولأيون البروميدي عند التركيز أكبر من  $4 \times 10^{-5}M$  مع وجود تداخل لأيون الهيدروكسيد إذا كان تركيزه أكبر من  $1 \times 10^{-4}M$ .

التطبيق على محلول قياسي: تم تحديد الكلوريد بالطريقة المقترحة وذلك على سلسلة من المحاليل القياسية لأيون الكلوريد ضمن مجال  $(2 \times 10^{-1} - 8 \times 10^{-4})$ ، حيث قرأت قيم الكمون الموافقة لكل تركيز من تراكيز السلسلة القياسية ثم حسبت التركيز الموافق لها بعد ذلك درست المعالجات الإحصائية وهي: المتوسط الحسابي:  $\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}$ ، الانحراف

المعياري وبحسب من العلاقة:  $SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}$ ، الانحراف المعياري النسبي المثوي بحسب من العلاقة:  $RSD\% =$

$$R\% = \frac{SD}{\bar{X}} \times 100 \text{، والاسترجاعية من العلاقة: } R\% = \frac{\text{القيمة المقاسة}}{\text{القيمة الحقيقية}} \times 100 \text{ [45].}$$

الجدول (6): تطبيق شروط تصنيع عينة الكربون المعدلة على عينات قياسية وحساب المعالجات الإحصائية

R %	RSD %	SD mol.l <sup>-1</sup>	$\bar{X}$ n=3 mol.l <sup>-1</sup>	التركيز المقاس mol.l <sup>-1</sup>	E <sub>i</sub> mv	Log[Cl <sup>-1</sup> ]	[Cl <sup>-1</sup> ] mol.l <sup>-1</sup>
99.75	8.345	$1.665 \times 10^{-2}$	$1.995 \times 10^{-1}$	$1.831 \times 10^{-1}$	373	-0.698	$2 \times 10^{-1}$
				$1.990 \times 10^{-1}$	371		

				$2.164 \times 10^{-1}$	369		
102.50	7.727	$0.746 \times 10^{-2}$	$1.025 \times 10^{-1}$	$1.107 \times 10^{-1}$	385	-1	$10^{-1}$
				$1.018 \times 10^{-1}$	387		
				$0.950 \times 10^{-1}$	389		
97.60	4.272	$0.417 \times 10^{-3}$	$0.976 \times 10^{-2}$	$0.970 \times 10^{-2}$	443	-2	$10^{-2}$
				$1.020 \times 10^{-2}$	442		
				$0.937 \times 10^{-2}$	444		
102.00	4.215	$0.43 \times 10^{-4}$	$1.020 \times 10^{-3}$	$0.978 \times 10^{-3}$	498	-3	$10^{-3}$
				$1.064 \times 10^{-3}$	496		
				$1.020 \times 10^{-3}$	497		
99.28	4.179	$0.332 \times 10^{-4}$	$7.943 \times 10^{-4}$	$7.939 \times 10^{-4}$	503	-3.096	$8 \times 10^{-4}$
				$7.614 \times 10^{-4}$	504		
				$8.278 \times 10^{-4}$	502		

تبين من الجدول السابق ان الطريقة المقترحة تمتاز بالدقة والصحة حيث تراوحت قيم الانحراف المعياري (SD) ضمن مجال ( $1.665 \times 10^{-2} - 0.332 \times 10^{-4}$ )، وقيم الانحراف المعياري المئوي (RSD%) ضمن مجال (-8.345- 4.179)، وباسترجاعية تراوحت قيمها ضمن مجال (102.50-99.28)، وتم حساب حد الكشف النظري بالعلاقة:

$$LOQ = \frac{3SD}{\text{slope}} = \frac{3 \times 0.332 \times 10^{-4}}{55.019} = 1.81 \times 10^{-6} \text{ mol. l}^{-1}$$

$$[46] \frac{10SD}{\text{slope}} = \frac{10 \times 0.332 \times 10^{-4}}{55.019} = 6 \times 10^{-6} \text{ mol. l}^{-1}$$

مقارنة الطريقة المقترحة بطريقة مرجعية: تمت مقارنة الطريقة المقترحة (هذا البحث) مع طريقة مرجعية (معايرة مور الكلاسيكية) وهي على النحو الآتي:

أ- الطريقة المقترحة (هذا البحث): هي عبارة عن مسرى انتقائي لعجينة الكربون المعدلة بكلوريد الفضة 10% بالإضافة لبودرة الغرافيت بنسبة 45% وزيت البرافين كملدن بنسبة 45% بالاعتماد الطريقة الكمونية، حيث حضر محلول قياسي من KCl تركيزه  $8 \times 10^{-4} \text{ M}$  وحجمه 50ml ثم قراءة الكمون بمقياس كموني (أفو متر).

ب- طريقة مور الكلاسيكية: تعتمد طريقة مور لتحديد الكلوريد في المحاليل المائية على وجود كاشف (نترات الفضة) معلوم التركيز حيث تعابير الكلوريد بمحلول نترات الفضة بوجود مشعر كرومات البوتاسيوم 1%، حيث حضر محلول قياسي من KCl تركيزه  $8 \times 10^{-4} \text{ M}$  ثم أخذ منه 5ml وأضيف عليه عدة قطرات من مشعر كرومات البوتاسيوم وتمت معايرته بمحلول من نترات الفضة تركيزه  $8 \times 10^{-4}$ .

تمت المقارنة بين هذين الطريقتين بتطبيقهما على محاليل قياسية ثم دونت النتائج كما هو موضح في الجدولين (8، 7). وللتأكد من دقة وصحة الطريقة المقترحة مع الطريقة المرجعية درست المعالجات الاحصائية بالإضافة لكل من اختبار "t" من العلاقة  $\bar{F}t = \frac{(\mu - \bar{X})}{SD} \times \sqrt{n}$  واختبار فيشر من العلاقة  $F = \frac{S_1}{S_2} : S_1 > S_2$  عند مستوى ثقة [45] 95%. كما في الجدول (8,7).

الجدول(7): النتائج والمعاملات الاحصائية لإلكترود عجينة الكربون المعدلة بكلوريد الفضة

طريقة متبعة	المحلول القياسي	الكمون المقاس [mV]	التركيز [M]	المتوسط حسابي N=3	R%	SD mol.l <sup>-1</sup>
عجينة الكربون المعدلة بـ AgCl	$8 \times 10^{-4}$ M	E <sub>1</sub> =503 E <sub>2</sub> =504 E <sub>3</sub> =502	$7.94 \times 10^{-4}$ $8.27 \times 10^{-4}$ $7.62 \times 10^{-4}$	$7.936 \times 10^{-4}$	99.20	$0.325 \times 10^{-4}$
طريقة مرجعية	المحلول القياسي [M]	الحجم المضاف [ml]	التركيز [M]	المتوسط حسابي N=3	R%	SD
	$8 \times 10^{-4}$	V <sub>1</sub> = 4.85 V <sub>1</sub> = 4.90 V <sub>1</sub> = 5.15	$7.76 \times 10^{-4}$ $7.84 \times 10^{-4}$ $8.24 \times 10^{-4}$	$7.946 \times 10^{-4}$	99.32	$0.257 \times 10^{-4}$

الجدول(8): النتائج والمعاملات الاحصائية لإلكترود عجينة الكربون المعدلة بكلوريد الفضة

طريقة متبعة	تركيز المحلول القياسي [M]	RSD %	confidence interval	t-test	F <sub>tab</sub> , P=90% f=n-1	F-test
عجينة الكربون المعدلة بـ AgCl	$8 \times 10^{-4}$	4.095	$[8.483 \times 10^{-4} - 7.388 \times 10^{-4}]$	+0.341	19.00	1.264
طريقة مرجعية	$8 \times 10^{-4}$	3.234	$[8.379 \times 10^{-4} - 7.512 \times 10^{-4}]$	+0.363		

تبين من الجدولين (7 , 8): للمعالجات الإحصائية أن قيمة الانحراف المعياري  $SD=3.25 \times 10^{-5}$  mol.l<sup>-1</sup>، وقيمة الانحراف المعياري النسبي  $RSD\%=4.095\%$  وباسترجاعية  $R\%=99.2\%$  كما حسب المتوسط الحسابي لهذه القيم ومنه تمتاز هذه الطريقة بالدقة والصحة الجيدتين من خلال حساب معامل فيشر  $F_{test}$  حيث بلغت قيمته (1.264) وقورنت مع  $F_{test}$  الجدولية 4.303 وذلك من أجل  $n=3$  ومستوى ثقة 95% فتبين أنه لا يوجد فرق معنوي بين الطريقتين.

### الاستنتاجات والتوصيات:

#### الاستنتاجات:

تناول هذا البحث تحضير من عجينة الكربون المعدلة لتحديد أيون الكلوريد في المحاليل القياسية، تتألف عجينة الكربون المعدلة من 10% من كلوريد الفضة، 45% من الغرافيت و45% زيت البرافين كملد. يعمل المسرى المقترح عند درجة  $PH \cong 7$  ويحقق خطية وميل نرنستي مستقيم من الدرجة الأولى  $-55.019$  mv/decade، معامل ارتباط جيد  $R^2 = 0.999$  ضمن مجال خطي تتراوح تركيز الكلوريد بين  $(8 \times 10^{-4} - 2 \times 10^{-1})$ ، زمن

استجابة صغير يتراوح بين (35, 40) sec زمن ثبات 20sec واسترجاعية %R كانت (102.50-99.28)، وانحراف معياري نسبي مئوي بقيمة (8.345-4.179)، وبلغ حد الكشف التحليلي  $LOD = 1.81 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$  وحد الكشف الكمي،  $LOQ = 6 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$ ، ضمن مجال ثقة تراوحت قيمته ما بين  $(9.475 \times 10^{-4} - 6.977 \times 10^{-4}) \text{ mol/l}$  وتم التأكد من صحة ودقة الطريقة المتبعة من خلال اختبارات كلاً من ("t")، حيث كانت قيمته أقل من القيمة الجدولية  $t\text{-tab}=2.92$  واختبار  $f\text{-test}$  حيث كانت قيمته  $F - \text{test} = 1.264$  وقورنت مع  $F_{\text{tab}}$  عند مستوى ثقة 95% فتبين أنه لا يوجد فرق واضح بين الطريقتين.

#### التوصيات:

تطبيق الطريقة المقترحة والاستفادة منها في جميع المجالات وخاصة في مراقبة ملوحة المياه، والاستفادة منها في طرائق كهروكيميائية أخرى.

#### References:

1. Montemor, M.F. Alves, J.H. Simoes, A.M. et al. *Multiprobe chloride sensor for in situ monitoring of reinforced concrete structures*. Cem. Concr. Compos. Vol. 28, 2006, 233-236.
2. Huber, C. Klimant, I. Krause, C. et al., *Optical sensor for seawater salinity*. Fresenius' J. Anal. Chem. V. 368, 2000, 196–202.
3. Atkins, C.P. Carter, M.A. Scantlebury, J.D. *Sources of error in using silver/silver chloride electrodes to monitor chloride activity in concrete*. Cem. Concr. Res. Vol.31, N. 8, 2001, 1207-1211.
4. Gandía-Romero, J.M. Bataller, R. Monzón, P. Campos, I. et al. *Characterization of embeddable potentiometric thick-film sensors for monitoring chloride penetration in concrete*. Sens. Actuators. Vol. 222, 2016, 407-418.
5. Page, C. Treadaway, K. *Aspects of the electrochemistry of steel in concrete*, Nature Vol. 297, 1982, 109–115.
6. Koleva, D.A. Hu, J. van Breugel, K. Boshkov, N. de Wit, H. *Conventional and pulse cathodic protection of reinforced concrete. electrochemical approach and microstructural investigations*, ECS Transactions Vol. 1, 2006, 287–298.
7. Montemor, M. Simoes, A. Ferreira, M. *Chloride-induced corrosion on reinforcing steel: from the fundamentals to the monitoring techniques*, Cement and Concrete Composites. Vol. 25, 2003, 491–502.
8. Morello, R. De Capua, C. Lugara, M. et al., *Design of a wearable sweat sensor for diagnosing cystic fibrosis in children*. IEEE International Symposium on Medical Measurements and Applications Proceedings, 2013, 268–273.
9. Reis Lima, M.J. Fernandes, S. M.V. Rangel, A.O.S.S. *Sequential injection titration of chloride in milk with potentiometric detection*. Food Control. Vol. 15, 2004, 609–613.
10. Ma, T. Lan, T. Ju, Y. et al., *Comparison on the nutritional properties and biological activities of kiwifruit (Actinidia) and their different forms products: how to make kiwifruit more nutritious and functional*. Food Funct. Vol. 10, 2019, 1317-1329.
11. Ling, B. Ouyang, S. Wang, S. *Radio-frequency treatment for stabilization of wheat germ: storage stability and physicochemical properties*. Innov. Food Sci. Emerg. Technol. Vol. 52, 2019, 158–165.
12. Jones, H.B. Baum, H. *Determination of chloride by automatic titration*. Anal. Chem. Vol. 27, N. 1, 1955, 99–100.

13. Mesquita, R.B.R. Fernandes, S.M.V. Rangel, A. *Turbidimetric determination of chloride in different types of water using a single sequential injection analysis system.* J. Environ. Monit. Vol. 4, 2002, 45–461.
14. Wu, R.H. Shao, X.G. *Application of near-infrared spectra in the determination of water soluble chloride ion in plant samples.* Spectroscopy and Spectral Analysis. Vol. 26, N. 4, 2006, 617–619.
15. Martin, A. Narayanaswamy, R. *Studies on quenching of fluorescence of reagents in aqueous solution leading to an optical chloride-ion sensor.* Sens. Actuator B: Chemical Vol. 39, 1997, 330–333.
16. Lu, Y.Y. Li, N.L. Jia, L.P. et al., *The synthesis of Ag@CQDs composite and its electrochemiluminescence application for the highly selective and sensitive detection of chloride.* J. Electroanal. Chem. Vol. 781, 2016, 114–119.
17. Begoña, M.F. Lorena, M.P. Marta, S.P.L. et al., *Electrochemical genosensors in food safety Assessment.* Crit. Reviews Food Sci. Nutr. Vol. 57, N.13, 2017, 2758–2774.
18. Kim, J. Campbell, A.S. de Ávila, B.E.-F. Wang, J. *Wearable biosensors for healthcare monitoring.* Nat. Biotechnol. Vol. 37. N. 4, 2019, 389-406.
19. Xu, G. Cheng, C. Yuan, W. Zhu, X. Lu, Y. et al. *Smartphone-based battery-free and flexible electrochemical patch for calcium and chloride ions detections in biofluids,* Sens. Actuators, Vol. 297, 2019, 126743.
20. Trnkova, L. Adam, V. Hubalek, J. Babula, P. Kizek, R. *Amperometric sensor for detection of chloride ions,* Sensors. Vol. 8, N. 9, 2008, 5619-5636.
21. Cuartero, M. Crespo, G.A. *All-solid-state potentiometric sensors: A new wave for in situ aquatic research.* Curr. Opin. Electrochem. Vol. 10, 2018, 98-106.
22. Bakker, E. Qin, Y. *Electrochemical Sensors.* Anal. Chem. V. 78 N. 12, 2006, 3965-3984.
23. Jahn, H. *Über den Dissoziationsgrad und das Dissoziationsgleichgewicht stark dissoziierter Electrolyte.* Zeitschrift für Physikalische Chemie. Vol. 33, 1900, 545–576.
24. Dalziel, J. *Ion-selective electrodes,* Nature. Vol. 277, 1979, 500.
25. Bard, A.J. Faulkner, L.R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, second ed,* John Wiley, New York, 2001.
26. Agar, J. *Potentiometry.* Nature. Vol. 222, 1969, 303–304.
27. Collison, M.E. Meyerhoff, M.E. *Chemical sensors for bedside monitoring of critically ill patients.* Analytical Chemistry. Vol. 62, 1990, 425A–437A.
28. van der Wouden, E. Tolner, E. Odijk, M. Olthuis, W. van den Maagdenburg, A. van den Berg, A. *Development of a neural probe to measure potassium during a cortical spreading depression in-vivo.* The 17th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems, Barcelona, Spain, 2013.
29. Krantz-Rülcker, C. Stenberg, M. Winquist, F. Lundström, I. *Electronic tongues for environmental monitoring based on sensor arrays and pattern recognition: a review.* Analytica Chimica Acta, Vol. 426, N. 2, 2001, 217–226.
30. Olthuis, W. Robben, M. Bergveld, P. Bos, M. Van Der Linden, W. *pH Sensor properties of electrochemically grown iridium oxide,* Sensors and Actuators B: Chemical. Vol. 2, 1990, 247–256.
31. J. Bobacka, A. Ivaska, A. Lewenstam, *Potentiometric ion sensors,* Chem. Rev. Vol. 108. N. 2, 2008, 329-351.
32. Scholz, F. *Voltammetric techniques of analysis: the essentials,* ChemTexts, Vol. 1, N. 4, 2015.



33. Koryta, J. Stulík, K. *Ion-Selective Electrodes*, 2 ed., Cambridge University Press, Cambridge. 1983.
34. Xiao, K.P. Bühlmann, P. Nishizawa, S. Amemiya, S. Umezawa, Y. *A chloride ionselective solvent polymeric membrane electrode based on a hydrogen bond forming ionophore*. Anal. Chem. Vol. 69, N. 6, 1997, 1038-1044.
35. K. Hwang, T. Noguchi, F. Tomosawa, *Prediction model of compressive strength development of fly-ash concrete*, Cem. Concr. Res. Vol. 34, N. 12, 2004, 2269-2276.
36. A. Cranny, N.R. Harris, N.M. White, *Screen-printable porous glass: a new material for electrochemical sensors*. J. Mater. Sci. - Mater. Electron. Vol. 26, N. 7, 2015, 4557-4564.
37. Gong, H. Zhao, M. Li, D. et al., *Shape-control of three-dimensional self-assembly graphene by hydrothermal reaction time and its biological application*, J. Nanosci. Nanotechnol. Vol. 18, 2018, 5756-5762.
38. Nasser, H. Alabid, K. *Preparation of a Selective Electrode Based on a Modified Carbon Paste for Determination of Phenol in Water Solutions and Study it's by Potential Method*, Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies. Vol. 44, N. 3, 2022. <https://www.researchgate.net/publication/362532624>
39. Ke, X. *Micro-fabricated electrochemical chloride ion sensors: From the present to the future*. Talanta. 2020.
40. Nasser, H. Alabid, K. *Study some effective Factors on work fluoride selective Electrode*. Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies. Vol. 99, N. 4, 2017. <https://www.researchgate.net/publication/361091980>
41. Nasser, H. Alabid, K. *Selection new condition for fluoride selective electrode functions and apply this work on the environment*. Master degree in Analytical Chemistry Department of Chemistry Faculty of Science, Tishreen University. 2017
42. Gadzekpo, V.P.Y. Christian, G. D. *determination of selectivity coefficients of ion-selective electrodes by a matched-potential method*. Anal. Chim. Acta. Vol. 164, 1984, 279-282.
43. Christian, G. D. *Sequential Injection Analysis for Electrochemical Measurements and Process Analysis*. Analyst. Vol. 119, 1994.
44. Eric Bakker., Philippe Bühlmann., and Erno Pretsch., *Carrier-Based Ion-Selective Electrodes and Bulk Optodes. 1. General. Characteristics*. Chem. Rev. Vol. 97, 1997, 3083-3132.
45. AlShna, M. Marouf, M. *Analytical Chemistry (1)*. Tishreen University. 2005, pag. 173.
46. **PETER C. MEIER**, *Statistical Methods in Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., 2000, 605 Third Avenue, New York, NY 10158-0012, (212) 850-6011